(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平9-272731

技術表示箇所

(43)公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

 $\mathbf{F}$  I

C 0 8 G 63/16

NMD

C 0 8 G 63/16

NMD

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平8-110085

(71)出顧人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(22)出願日

平成8年(1996)4月5日

(72)発明者 齋藤 秀和

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会

社クラレ内

(72)発明者 大西 孝志

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会

社クラレ内

#### (54) 【発明の名称】 ポリエステル

(57)【要約】

【解決手段】 下記の式(1)および または下記の式

-CO - R - CO + O - CH = -CH + (CH = ) - (CH = ) + -CH + (CH = ) - CH = -O + -CH = -O +

 $-\mathrm{CD-R-CO+D-CH} = -\mathrm{CH}\left(\mathrm{CH} = \right) + \left(\mathrm{CH} = \right) + -\mathrm{CH}\left(\mathrm{CH} = \right) + \mathrm{CH} = -\mathrm{CH} = -\mathrm{CH}$ 

「式中、Rは炭素数2~20のアルキレン基、シクロア」 ルキレン基、アリレン基、あるいは (\*) Hi - N (\*) H: - (XはO、S、SO 、炭素数2×8のアルキ リデン基または炭素数1~2のアルキレン基を表わす)。 からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を示す。で 示される繰り返し単位を主体とし、数平均分子量が30 0~30000であることを特徴とするポリエステル

(2)

(1)

(2)

【効果】 耐加水分解性に優れ、かつ結晶化傾向を有り ないボリエステルであって、塗料、接着剤、ボリウレタ ンおよびホリアミドエラストマーやボリエステルエラス トマー等の用途に使用した場合に、優れた柔軟性(可撓 性)、耐加水分解性や低温特性等を有する製品を与える 新規なポリエステルが提供される

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の式(1)および または下記の式

 $-\mathrm{CO} + \mathrm{R} + \mathrm{CO} + \mathrm{CO} + \mathrm{CH}_{-\otimes} = -\mathrm{CH} + \mathrm{CH}_{-\otimes} = -\mathrm{CH}_{-\otimes} = -\mathrm{CH}_$ 

 $-CO-R-CO-CH_{\odot}$   $-CH_{\odot}(CH_{\odot})$   $-(CH_{\odot})$   $_{5}$   $-CH_{\odot}(CH_{\odot})$   $-(CH_{\odot})$ 

「式中、Rは炭素数2~20のアルキレン基、シクロア ルキレン基。アリレン基。あるいは  $\mathbb{C}_{\mathbb{R}}[\mathbb{H}_{\mathbb{R}}]$   $\cong \mathbb{N}$   $\mathbb{C}$ 。H. - (XはO、S、SO)、炭素数2~8カアルキ リデン基または炭素数1~2のアルキレン基を表わす) からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を示す。で 示される繰り返し単位を主体とし、数平均分子量が30 0~30000であることを特徴とするポリエステル。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポリエステ ル、より評しくは、塗料、接着剤、ホリウレタンおよび セルアミトエラストマーやホリエステルエラストマー等

## 【00002】

【徒来の技術】従来より塗料、接着剤、ボリウレクン等 の分野において分子末端が水酸基であるボリエステルが 使用されている。かかるボリエステルとしては、エチレ ングリコール、ジエチレングリコール、プロセレングリ コール、ネオペンチルグリコール、1、4ーフウンジオ ール、3 メチル 1,5 プングンジオール、1.6 ハキサンジオール、トリメチロールプロバン、グリセ リン等の今価でルコールと多塩基酸またほその無水物あ るいはそのエステル誘導体から得られるボリエステルが 知られている。これらのホリエステルの中でも、多塩基 酸として無水フタル酸、イソフタル酸およびテレフタル 酸等の芳香族シカルボン酸をアシヒン酸等の脂肪族ジカ ルボン酸と併用し、2価あるいは3価以上の多価アルコ ールとエステル化反応させて得られる水酸基末端のポリ エステルは塗料や接着剤等の分野で広く用いられてい。

【0003】また、アジビン酸等の脂肪族ジカルボン酸 と口価あるいは3価以上の3価アルコールとをエステル 化反応させて得られる水酸基末端 5ボリエステルは、2 官能性以上のイソシアネート化合物と反応させることに よりポリウレマンとすることができ、エラストマー、塗 料、接着剤、コーティング剤、フォーム等の広い用途に 用いられる。

【0004】さらに、分子末端がカルボキシル基である ポリエステルも2官能性以上のイソシアネート化合物と 反応させることにより、耐熱性に優れるポリエステルホ リアミドとすることができ、エラストマー等の用途に使 用されている。

### 【0005】

 $-CO-R-CO+O-CH_{-2} - CH(CH_{--}) - (CH_{-2}_{--})_{-4} - CH(CH_{+-}) - CH_{2}_{--} + O-CH_{2}_{--} + O-CH_{2$ 

L式中、Rは炭素数2~20のアルキレン基、シクロア

(2)

(1)

(2)

【発明が解決しようとする課題】分子末端に水酔基ある いはカルボキシル基を有する従来のボリエステルは、 般に耐加水分解性が悪い。このため、これら従来のボリ エステルから得られる製品は、比較的短期間にその表面 が粘着性を帯びたり、または亀製を生りたりしやすいと いう問題がある。

【0006】ホリエステルの耐加水分解性を向上させる ためには、該ポリエステルのエステル基濃度を小さくす ることが一般に効果的である。ホリエステル中のエステ ル 基濃度を小さくするためには炭素数の多いグリコール と炭素数の多いジカルボン酸からボリエステルを形成す ることが好ましいが、得られるホリエステルは結晶化便

性に劣るという問題がある。また、炭素数の多いグリコ ールと炭素数で多いジカルボン酸から形成されるホリエ ステルから得られる塗料、接着剤、ポリウレクン、およ びボリアミドエラストマーやボリエステルエラストマー 等は耐加水分解性の向上は認められるが、結晶化傾向が 大きくなり、例えばー20℃のような低温雰囲気下に放 置すると耐屈曲性、柔軟性(可撓性)、低温接着性等に 代表される低温特性が著しく低下する。

【0007】本発明者らは、工業的に人手可能な原料を 用いて耐加水分解性に優れ、かつ結晶化傾向を有しない ホリエステルを提供すべく研究を重ねた結果、2ーメチ ルー1。8・オクタンジオールおよび。または1、9。 ノナンジオールを含有するホリエステルを見出し、すで に特許出願している(特開昭63-182330号公報 参照)

【0008】しかしながら、このポリエステルにあって も、通常使用される範囲の温度において若干の結晶化傾 向が認められることがあり、ポリウレクンやポリアミド エラストマーとしたときに柔軟性において改善の余地が 認められた。

【〇〇〇9】しかして木発明は、耐加水分解性に優れ、 かつ結晶化傾向を有しないボリエステルであって、塗 料、接着剤、ボリウレクンおよびホリアミドエラストで ーやホリエステルエラストマー等の用途に使用した場合 に、優れた柔軟性(可撓性)、耐加水分解性や低温特性 等を有する製品を与える新規なホリエステルを提供する ことを課題とする

#### [0010]

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の 課題は、下記の式(1)および。または下記の式(2)

-CO-R-CO-O-CH  $_{\odot}$  -CH(CH  $_{\odot}$ )-(CH  $_{\odot}$ )  $_{\odot}$  -CH(CH  $_{\odot}$ )-(H $_{\odot}$  -O- (2)

ルキレン基、アリレン基、あるいは一じ。H4一〇一じ

テ H 。 - (NはO、S、SO」 ) 炭素数2~8のアルキ リデン基または炭素数1~2のアルキレン基を表わす)。 からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を示す」で 示される繰り返し単位を主体とし、数平均分子量が30 0~30000であることを特徴とするホリエステルを 提供することによって解決される。

【(()11】本発明において、 式(1)および また は式(2)で示される繰り返し単位を主体とする。と は、ポリエステルを構成する繰り返し単位のうち少なく とも20モル"。以上が式(1)および。または式(2) で示される繰り返し単位からなることを意味する

【(())12】ボリエステルを構成する繰り返り単位にお ける、式(1) および または式(2) で表される繰り 返し単位の含有量が20モル"はり少ないと、得られる。 ホリエステルの柔軟性(可撓性・等の力学的特性および 前加水分解性等の物性が低下する。ホリエステルを構成 する繰り返し単位における。式(1)および。またほ式

(式中、Rは前記定義のとおりである) また。武(2)で示される繰り返し単位は、下記の式。

【0016】ここで、式(3)で表されるジオール単位 は2.7 ジメチル 1.8 オクタンジオールから誘 導され、武(5)で表されるジオール単位は2、8」ジ メチルー1、9ープナンジオールから誘導される。2、 アージメチルー1、8ーオンタンジオールは、例えば、 大量生産され入手容易な2、ワーオクタジエンー1ーオ ールから誘導される2 メチル 1、8 オクタンジア ールをホルムアルデヒドと反応させて得られる生成物を 水素添加することにより工業的に製造することができ る。また、2、8。ジチメル。1、9。 / ナンジオール は、例えば、大量生産され入手容易なじ、アーオクタジ エレー1ーオールから誘導される1、9-ノナンジアー ルをボルムアルデヒドと反応させて得られる生成物を水 素添加することにより工業的に製造することができる。 【ロロ17】本発明により提供されるボリエステルは。 2、7.ジメチル:1,8.オクタンジオール単位およ び2、8 ジメチル 1、9 /ナンジオール単位以外 の他のボリオール単位を含有することができる。かかる 他のホリオール単位としては低分子ホリオール単位が好 適に用いられ、例えば、エチレングリコール。ジエチレ ングリコール、トリエチレングリコール、フロセレング リコール、1、3ープロバンジオール、ユーメチルー。 1、3 プロハンジオール。1、3 ブチレングリコー ル、1、1ープタンジオール、コーメチルー1、1ーブ タンジオール 1. ラーペンタンジオール、ヨーメチル 1. 5 ペンタンジオール、1,6 ペキサンジオー ルーピーメチルー1、8ーオクタンジオール、1、9ー

フナンシオール 1、1 ローデカンジオール、コ、コー

(2)で表される繰り返し単位の含有量は50モル%以。 上であることがより好ましい。

【0013】ここで 上記の式 (1) および またほ式 (2)において、Rが表す炭素数2~20のアルキレン 基としては、例えば、メチレン基、エチレン基。プロビ レン基、ヘキサメチレン基、ペプタメチレン基、オクタ メチレン基などが挙げられ。シクロアルキレン基として は、例えば、1、4ーシクロペキシレン基などが挙げら れ、アリレン基としては、例えば、フェニレン基。ナフ チレン基などが挙げられる。

【0014】また。Nが表す炭素数2~8のアルキリデ ン基としては、例えば、エチリデン基、イソプロビリデ シ基などが挙げられ、炭素数1~2のアルキレン基とし てはメチレン基。エチレン基が挙げられる

【0015】式(1)で示される繰り返し単位は、下記 の式(3)で示されるジオール単位と式(4)で示され るジカルボン酸単位から構成される。

(-1)

(5)で示されるジオール単位と上記の式(4)で示さ れるジカルボン酸単位から構成される。

$$-0$$
+CH  $-CH(CH)$  )-(CH) ) ,  $-CH(CH)$  )-CH  $-0$ + (5)

ジエチルー1、3-フロバンジオール、1、4~シクロ ペキサンジオール、シクロペキサンジメタノール等の低 | 分子ジオール単位が挙げられる||| これらの低分子ポリオ ール単位は単独で使用してもよいし、2種以上を混合し て使用してもよい。また、トリスチロールプロバン、ト リメチロールエクン グリセリン、1、2、6~ヘギサ ジトリオール、1、2、4 ブタントリオールなどの3 官能性以上の低分子ホリオールからなる単位を含有させ てもよい

【0018】これら低分子ポリオール単位の含有量は、 ボリエステルを構成するボリオール単位の全量に対して 20モル%未満とすることが望ましい。

【0019】また一式(4)で示されるジカルボン酸単 位としては、グルタル酸、アブゼン酸、ヒメリン酸。ス ベリン酸」アゼライン酸」セバシン酸等の脂肪族ジカル ボン酸単位:シクロペキサンジカルボン酸等の脂環族ジ カルボン酸単位:フタル酸、テレフタル酸、イソフタル 酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸単 位が挙げられるが、中でも脂肪族ジカルボン酸単位が好 ましい。これらのボリカルボン酸単位は対応するホリカ ルボン酸またほそのエステル誘導体より導かれる。

【0020】これらのホリカルボン酸単位は、得られる ホリエステルの用途に応じて適宜選択されて用いられ る。例えば、柔軟性(可撓性)、耐加水分解性、低温特 性に優れたポリウレダンを与えるポリエステルを得るだ めには、脂肪族ジカルボン酸単位の中でもアジヒン酸、 アゼライン酸、セバシン酸の使用が好ましい。これらの |ポリカルポン酸単位は単独で使用してもよいし|| 2種以 上を混合して使用してもよい。また、3官能性以上のホ リカルボン酸単位を含有させてもよい。

【0021】本発明によって提供されるボリエステルは300~300000数平均分子量を有することが必要である。数平均分子量が300よりも小さいと、低温特性や素軟性が不良となり、一方、数平均分子量が3000以よりも大きいと強度や柔軟性等の力学的特性が不良となる。ボリエステルの数平均分子量は700~2000の範囲内にあることがより好ましい。

【100122】本発明のホリエステルは、例えば、ホリウレタンの製造等の用途に使用される場合には、分子末端に水酸基を有していることが必要である。また、ホリアミドエラストマーの製造等の用途に使用される場合には分子末端にカルホキシル基を有していることが必要である。ボリエステルの末端構造は、原料となるボリオール基金とエルカルよン軽成分の仕込みチル比を変化させる

【0023】なお、ホリエステル中に存在する水陰基あるにはカルボキシル基の数は用途により最適となる数が 異なるが、水酸基あるいはカルボキシル基が一般に1分 了あたり2個以上、中でも2~3個の範囲内にあれば、 ホリエステルは最も多くの用途に使用可能であり、汎用 性を有する。

【0024】本発明のポリエステルの製造方法には特に 制限がなく、公知のボリエステル重縮合方法が適用でき る。例には、コーフ・シスチルー1、8ーオクタンシオ ール、または2、8-シメチルー1、ワーノナンシオー ル、志名には2、アーシメチルー1、8ーオクタンシオ ールと2、8 - ジメチル 1、9 フナンジオールの混 合物、または2.7-シメチル-1.8-オググンジオ ールおよび。またはコ、8ージメチルー1、9ープナン ジオールを含有する低分子ジオール混合物とカルボン酸 成分またそのエステル誘導体とを所定の割合で仕込み、 エステル化またはエステル交換反応を行い、得られる反 応生成物を重縮合触媒の存在下に高温、真空下でさらに 重縮合反応させることにより所望とする分子量のポリエ ステルを製造することができる。なお、ホリエステル製 造時に使用される重縮台触媒としては広範囲のものを用 いることができる。かかる重縮合触媒としては、例え は、テトラストキシチタン、テトラエトキシチタン、テ トラーn-ブロボキシチクン、テトライソフロホキシチ タン、デトラブトキンチタン等のチタン化合物。ジーロ --フチルスズオキサイト、シーn-フチルススジラウレ ート、ジブチルスズシアセテート等のスズ化合物、マグ ネッウム、カルシウム、亜鉛等の酢酸塩と酸化アンチモ

ンまたは上記チクン化合物との組み合わせなどが挙げられる。これらの重縮合触媒は生成した全ポリエステルに対し5~500ppmの範囲で用いるのが好ましい。

【0025】本発明により得られるホリエステルは、耐加水分解性に優れるとともに、結晶化傾向を有しておらず。塗料、接着剤、ボリウレクンおよびボリアミドエラストマーやホリエステルエラストマー等に使用した場合、優れた柔軟性(可撓性)、耐加水分解性や低温特性等を有する製品を与える。また、本発明によって得られるボリエステルは、その他の種々の用途にも適用できる新規な高性能素材である。

## [0026]

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例と比較例においてポリエステルの数平均分子量は、ホリエステルの水酸基価および酸価

# 【0027】実施例1

2、7-93メチルー1、8-479ンジオール480g およびアジビン酸29 3gを反応器に仕込み、常圧下に 窒素雰囲気中で200℃に加熱し、生成する水を系外に 留去しながらエステル化反応を行った。生成した水の留出が少なくなった時点で、テトライソフロビルチクネート20mgを添加し、真空ボンフで150×100mm Hョに減圧しながら反応を続けた。酸価が1.0KのHmg。gになった時点できらに真空ボンブにより徐々に 真空度を上げて反応を完結させた。その結果、水酸基価 56.1KのHmg。g、酸価0.20KのHmg。g および数平均分子量2000の、両末端に水酸基を有するボリエステル(以下これをボリエステルAと略称する)を得た。

# 【0028】実施例コ〜5、比較例1〜3

表1に示すジオール成分およびジカルボン酸成分を用いたこと以外は実施例1と同様にしてエステル化反応および重縮合反応を行って、両木端に水酸基を有するボリエステル(以下、実施例2~5で得られたボリエステルをそれぞれホリエステルB~日、比較例1~3で得られたボリエステルをそれぞれボリエステルF~日と略称する)を得た。ボリエステルB~日の物性を表1に示す。ホリエステルA~日の内で、ボリエステルA~日は20℃でワックス状もしくは固体状であった。

[0029]

【表1】

表 1

	ポリエ	ジオ	ールの	支分(モ)	ν <b>χ</b> )	ジカルボン	水酸基価	酸価	数平均
	ステル	DMOD	DMMD	MOD	N D	酸成分	(KOHmg/g)	(KOHmg/g)	分子量
実施例1	Λ	100	0	0	0	AD	56. 1	0. 20	2000
実施例2	В	85	15	0	0	ΑD	55. 6	0.30	2000
実施例3	С	20	80	0	0	λD	56. 3	0.22	2000
実施例 4	D	a	100	0	0	AD	56.0	0.18	2000
実施例 5	E	25	65	0	10	AZ	57.0	0. 25	2000
比較例1	F	0	0	50	50	AD	54.8	0.19	2000
比較例2	G	0	0	35	65	AD	56.1	0. 25	2000
比較例3	Н	0	0	10	90	AD	57.2	0.13	2000

【0030】なお、表1においてジオール成分およびジ カルボン酸はそれぞれ次の略号により示す

 $\operatorname{DMOD}: 2$ 、 $7 - \mathcal{G}$ メチルー1、 $8 - オクタン \mathcal{G}$ オール

DMND:2、8ージメチル=1、9ーノナンジオール

MOD: 2-メチルー1、8-オクタンジオール

ND: 1,9 ノナンジオール

AD : アジヒン酸 AZ : アゼライン酸

【0031】実施例6

アジピン酸337g、2、7 ジメチル 1、8 オクタンジオール296gおよび2、8 ージメチルー1、9 ーフナンジオール57gを反応器に仕込み、常圧下に業素雰囲気中で200~210 Cに加熱し、生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。生成した水の留出が少なくなった時点で、テトライソプロビルチタネート25mgを添加し、真空ボンプで徐々に減圧しながら反応を追い込み、末端水酸基がほぼなくなったと

ころで反応を完結した。その結果、水酸基価 0・1 5 K O H m g = g、酸価 5 6 。 5 K O H m g = g 及び数平均 分子量 1 9 S 6 の、両末端にカルボキシル基を有するホリエステル (以下これをポリエステル I と略称する)を得た

【0032】実施例7~8、比較例1

表2に示すジオール成分およびジカルボン酸を用いたこと以外は実施例もと同様にしてエステル化反応および重縮合反応を行って、両末端にカルボキシル基を有するホリエステル(以下、実施例7および8で得られたボリエステルをそれぞれボリエステル」とはびK、比較例4で得られたホリエステルレと略称する)を得た。ボリエステルレーとの物性を表2に示す。ホリエステルトトしの内で、ホリエステルトトKは20℃で液状であり、ボリエステルレは20℃で固体状であった。

【0033】

【表2】

7	X.	4

			ポリウ	レタン	の物性	
参考例	ポリエ	М 400	破断伸度	破断強度	耐加水分解性	低温特性
	ステル	(kgf/cml)	(%)	(kgf/cnf)	(%)	(%)
1	A	199	5 6 3	6 3 0	7 4	- 4 0
2	В	198	580	6 2 8	7 4	- 4 0
3	С	193	5 8 5	6 0 3	7 7	- 4 1
4	D	193	590	605	7 7	- 4 1
5	E	197	5 9 5	655	8 1	- 4-4
6	F	372	5 1 3	659	7 1	- 4 2
7	G	397	500	6 9 3	7 4	- 4 1
8	Н	385	5 () 9	687	7.5	36

【0031】なお、表2中の略号は、表1中の略号と同じ化合物を意味している。

【0035】参考例1~8

実施例1~うおよび比較例1~うで得られたホリエステ

 トの 15モル(37.5g)をジメチルホルムアミド(DMF)中で窒素雰囲気下に8.0℃で $5 \sim 8$ 時間反応させ、ボリウレクンのDMF溶液(不揮発分3.0%)を得た。この様にして得られたボリウレクンのDMF溶液をガラス板上に流延し、乾燥して厚き1.0.0 加州の乾式フェルムを得た。このフェルムを用いて以下の方法により力学的性能。1.0.0%の歪みに対する応力(1.0.0% モジュラス: $M_{3.00}$ )破断強度および破断伸度 1.0.0% ボケ解性の評価を行った。その結果を下記の表 3.00で、す

【0036】参方学的性能の評価

JIS K7311に規定された方法に従って評価した。 すなわら、厚さ $100\mu$ mのポリウレクンのフィル

ムを形成し、このフィルムからグンベル状試験片を作製した。得られた試験片を用い、インストロン万能試験機(インストロン社製)を使用して引張速度 $5.0 < m - 分で<math>M_{4.0}$ 、破断強度および破断伸度を測定した。

【0037】意耐加水分解性の評価

厚さ100 x mのポリウレタンのフィルムを形成し、このフィルムを100 での熱水中に7日間放置してその前後でのフィルムの破断強度を引張速度50 c m 一分にて測定し、下記の式に従って破断強度の保持率("。)を求め、耐加水分解性の指標とした

【0038】

【数1】

破断強度の保持率 (%) = <u>無水中に7日間放置後の破勘強度</u> × 1 0 0 熱水中に7日間放置前の破断強度

100201高低温蛙性

パエロ曲8となるイルムを示差走査熱量測定(DSC)装置を用い、- 1ラロでから10℃ かの割合て昇温し、カラス転移温度

表 3

(で)を求め、低温特性の指標とした。

【表3】

	ポリエ	ジオ	トール原	支分(モ	v <b>%</b> )	シカルボン	水酸基価	酸 缅	数平均
!	ステル	DMOD	DMND	N O D	N D	酸成分	(KODag/g)	(KOHmg/g)	分子量
実施例 6	I	85	15	0	0	AD	0.15	56.5	2000
実施例7	J	20	80	0	0	AD	0.10	55.8	2000
実施例8	К	35	65	0	0	AZ	0.05	56.7	2000
: 比較例4	L	0	_0_	5	95	AD	0. 14	57.0	2000

【0041】表3の結果から、式(1)および/または式(2)で表される繰り返し単位を含有するボリエステルA〜Eを使用した場合(参考例1〜5)と、式(1)または式(2)で表される繰り返し単位を含まないポリエステルF〜日を使用した場合(参考例6〜8)とを比較すると、得られるポリウレクンの物性が次のとおり相違することが明らかである。

【0.042】すなわち、参考例 $1\sim5$ で得られるボリウレクンは、4.0.0%の歪みに対する応力( $M_{\rm eff}$ )の値が参考例 $6\sim8$ で得られるボリウレクンよりも小さく、破断伸度の値も参考例 $6\sim8$ で得られるボリウレクンよりも大きくなっており、業軟性に優れている。さらに、機械的強度、耐加水分解性、低温特性等も2=3チルー1、8=3クンジオールや1、9=2ナンジオールを含有するホリエステルと同等であり、遜色がない。

#### 【0043】参考例9~12

実施例  $6 \sim 8$  および比較例 1 で得られた、両末端にカルボキンル基を有するホリエステル( $1 \sim 1$ )を用いて下記の方法でポリアミドエラストマーを製造した。すなわち、ポリエステル  $1 \sim 1$  の各々0 = 1 モル(200 g)、アゼライン酸0 = 2 5 モル(47 g)および 1 .

 $4^+$ ージフェニルメタンジイソシアネートの、35モル (87、5g)をスルホラン中、窒素雰囲気下に、触媒 として1ーメチル 2ーホスポレン・1ーオキシドを添加して、180℃で7~10時間反応させ、ポリアミド エラストマーのスルホラン溶液(不揮発分30%)を得た。この様にして得られたポリアミドエラストマーのスルホラン溶液をガラス板上に流延し、乾燥して厚さの・2 mmおよび100 $\mu$ mの乾式フェルムを得た。このフェルムを用いて以下の方法により低温柔軟性と耐加水分解性の評価を行った。その結果を下記の表4に示す。

【0044】恋低温柔軟性(低温可撓性)

厚さり、2mmのポリアミドエラストマーフィルム片を 形成し、このフィルムを動的粘弾性測定(バイブロン) 装置を用い、110日ェの条件下にガラス転移温度

(で)を求めた。さらに、ホリアミドエラストマーのスルボラン溶液を大工皮革基体の上に塗布、乾燥して得られた成形体の一20℃における耐屈曲性を次の基準によって評価した。すなわち、最長時うくmと最無時1cmのストローク幅で屈曲回数8600回。時間の屈曲試験条件で、10万回以上の屈曲回数で変化がない時は耐屈曲性。下。」。少々傷が付く時は耐屈曲性「下。」、基体が

見える程傳付くときは耐屈曲性 ・」とした 結果を表 コに示す ガラス転移温度が低く、低温における耐屈曲 性の良好なホリアミドエラストマーは、結晶化傾向を有 さず低温柔軟性(低温可撓性)に優れている

【0045】。耐加水分解性の評価

厚さ $100\mu$ mのポリアミドエラストマーのフィルムを 形成し、このフィルムを100Cの熱水中に7日間放置 して、その前後でフィルムをDMF溶媒に溶解して30 でで測定した対数粘度の保持率(%)を下記の式に従っ て求め、耐加水分解性の指標とした。その結果を下記の 表 1に示す

[0046]

【数2】

対数粘度の保持率 (%) = <u>熱水中に7日間放置後の対数粘度</u> ×100 熱水中に7日間放置前の対数粘度

[0017]

【表1】

表 4

	ポリエ	ポリアミドエラストマーの物性							
参考例	ステル	ガラス転移温度 (℃)	耐腐曲性評価	耐加水分解性 (%)					
9	1	- 5 0	0	7.5					
1 ()	J	5 2	$\circ$	77					
1 1	К	6.2	O	9 0					
1.2	l .	- 3.0	^	7.1					

【0.0.18】表 1.0結果から、式(1) および。または式(2) で表される繰り返し単位を含有するポリエステルエトトを使用した場合(参考例 $9 \sim 1.1$ )と、式

(1)または式(2)で表される繰り返し単位を含まないポリエステルしを使用した場合(参考例12)とを比較すると、得られるポリアミドエラストマーの物性が次のとおり相違することが明らかである。

【0019】すなわち、参考例9~11で得られるボリアミドエラストマーは、参考例12で得られるホリアミドエラストマーよりもガラス転移温度が低く、耐屈曲性に優れており、低温柔軟性に優れている。さらに、耐加

水分解性も2-メチルー1、8-オクタンジオールや 1、9- ノナンジオールを含有するボリエステルと同等 であり、遜色がない。

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、耐加水分解性に優れ、かつ結晶化傾向を有しないポリエステルであって、塗料、接着剤、ポリウレタンおよびホリアミドエラストマーやホリエステルエラストマー等の用途に使用した場合に、優れた柔軟性(可撓性)、耐加水分解性や低温特性等を有する製品を与える新規なポリエステルが提供される。

